

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-152274

⑤Int.Cl.⁴C 23 C 16/44
B 01 J 19/00
H 01 L 21/205
21/302

識別記号

庁内整理番号

7217-4K
H-6639-4G
7739-5F
N-8223-5F

⑥公開 平成1年(1989)6月14日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑦発明の名称 膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の汚染除去方法

⑧特願 昭62-312509

⑨出願 昭62(1987)12月9日

⑩発明者 渡辺 聰 大阪府河内長野市緑ヶ丘南町7-12
 ⑪発明者 野上千俊 奈良県生駒郡平群町初香台5-1
 ⑫発明者 堀口誠 大阪府和泉市伏屋町115-8-1-817
 ⑬発明者 川端博 大阪府高槻市城南町1丁目8-24号
 ⑭出願人 岩谷産業株式会社 大阪府大阪市東区本町4丁目1番地
 ⑮代理人 弁理士 北谷 寿一

明細書

1. 発明の名称

膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング
後の汚染除去方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材を製造した処理操作系内にフッ素系クリーニングガスを導入して、その処理操作系内の金属類物質又はその化合物の一部をクリーニング処理した後に、当該クリーニングガスから生じて処理操作系に残留する汚染物質を除去する、膜形成操作系におけるクリーニング後の汚染除去方法において、

上記フッ素系クリーニングガスがClF₃、ClF₅、ClF₆のうちの少なくとも一種を含有するガスであって、クリーニング後の処理操作系に全体が分子状態にある水素を流して、汚染物質を水素分子で除去することを特徴とする膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の汚染除去方法

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、例えば、半導体、太陽電池、感光体ドラム等の製造で使用される薄膜形成用のCVD炉、PVD炉などの稼働に際して、基板などの目的物以外の炉内壁や治具類などに付着したアモルファスSi、BNなどをNF₃、CF₄などのフッ素系クリーニングガスでクリーニングした後に、今度は炉内に残留して、次回に形成される薄膜を汚染するフッ素系物質などを除去する方法に関し、迅速且つ強力に汚染物質を除去できるうえ、安価に実施できるものを提供する。

<従来技術>

上記膜形成操作系において汚染成分を除去する公知技術としては、昭和62年10月に開催された第48回応用物理学会の予稿集第277頁、19a-C-4に開示された方法がある。

即ち、GD法により基板上にアモルファスSi薄膜を形成した場合、基板以外の反応室の内壁にも当該アモルファスSi膜が付着するので、

NF₃ガスでプラズマクリーニングしてこの内壁付着Siを排除しているが、NF₃ガスのプラズマ化で生じるN-F活性物質、フッ素イオン或いはフッ素ラジカルなどのフッ素系物質が今度は反応室の内壁に残留する結果、次回に形成されるアモルファスSi膜に上記フッ素系物質が付着してこれを汚染してしまう。

そこで、このSi膜へのフッ素汚染を防止するため、NF₃クリーニング後に反応室に活性な水素のプラズマガスを導入して、フッ素系物質を除去している。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、上記公知技術では、水素のプラズマガスを用いるために、NF₃ガスによるプラズマクリーニングに引き続いで、水素ガスのプラズマ化のための高周波電力を必要とすることになり、ランニングコストが高くなる。

また、上記予稿集の図1によれば、略1時間NF₃ガスによるプラズマクリーニングをした直後の反応室(即ち、フッ素汚染されている反応室)

このことは、NF₃クリーニング直後(即ち、当初)における反応室内のフッ素系物質の汚染濃度は、10000 ppmであったのが、第1回目のH₂プラズマ処理後には100 ppm、第2回処理後には10~20 ppmになることからも理解できる。

本発明は、クリーニングガスに起因する反応室内の汚染を迅速且つ強力に除去するとともに、安価に実施することを技術的課題とする。

<問題点を解決するための手段>

本発明者等は、薄膜形成後におけるCVD炉のクリーニングをClF₃ガスで行った後に、炉内に残留する汚染フッ素系物質は、H₂のプラズマレス処理で迅速に除去できることを発見し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材を製造した処理操作系内にフッ素系クリーニングガスを導入して、その処理操作系内の金属類物質又はその化合物の一部をクリーニング処理した後に、当該クリーニン

にて薄膜形成されたアモルファスSi膜の暗伝導度(この膜を当初分とする、また、暗伝導度は膜のフッ素濃度に比例して増加する。)は略 $2 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示すのに比べて、NF₃ガスによるプラズマクリーニングと水素によるプラズマ処理を併用した反応室で(即ち、汚染フッ素系物質を除去してから)薄膜形成されたアモルファスSi膜(この膜を第1回分とする)の暗伝導度は $8 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示して、当初分より若干低い数値を示すだけである。

また、上記第1回目のアモルファスSi膜に再び水素のプラズマ処理を施したSi膜(この膜を第2回分とする)の暗伝導度は略 $2 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を示し、当初分より大幅に低下している(即ち、フッ素系物質は大幅に除去されている)。

従って、水素プラズマ処理の効果は、第1回目では顕著には現れず、ようやく第2回目で顕著になってフッ素系物質が大幅に除去されることが判る。

ガスから生じて処理操作系に残留する汚染物質を除去する、膜形成操作系におけるクリーニング後の汚染除去方法において、

上記フッ素系クリーニングガスがClF₃、ClF₅、ClF₆のうちの少なくとも一種を含有するガスであって、クリーニング後の処理操作系に全体が分子状態にある水素を流して、汚染物質を水素分子で除去することを特徴とするものである。

上記金属類物質とは、化学的な意味での狭義の金属及びこれに類するものを指し、具体的には、Si(単結晶或いはアモルファス)、Ti、Wなどを意味する。

また、金属類物質の化合物とは主にセラミックスを意味し、具体的には、SiO₂、TiO₂などの金属類物質の酸化物、Si₃N₄、Ti₃N₄、BNなどの金属類物質の窒化物、アモルファスSiC、TiCなどの炭化物などを指す。

従って、少なくとも一部が金属類物質又はその化合物から成る部材とは、例えば、ウエハーの上

にアモルファス Si 或いは Si_xN_yなどの薄膜を形成した部材を意味し、当該部材の製造操作系とは、例えば半導体、太陽電池、感光体ドラムなどの製造プロセスにおける薄膜形成用の CVD 炉、PVD 炉、溶射炉などを意味する。

上記フッ素系クリーニングガスは、フッ化塩素を含有するガスであって、ClF、ClF₂、ClF₃(ClF₃が最も安定で、取り扱い・貯蔵がしやすい。)のいずれか或いはこれらの複合ガスを含むものを意味するが、実際にはこれを不活性な N₂ガスや Ar、Heなどの希ガスで希釈したもの要用いる。

上記クリーニングの対象になる製造操作系内とは、操作系内でフッ素汚染される部位を示し、前記部材の表面或いは製造装置の内壁表面や治具類などの付属物の表面又はこれらの表面寄りの内部を意味する。

フッ化塩素クリーニングによる上記汚染物質とは、F⁻、F⁻などのフッ素系物質や Cl⁻、Cl⁻などを意味する。

新たに形成して、操作系外に汚染物質を排除するものと推定できる。

この結果、次にこの操作系内でアモルファス Si の薄膜形成操作を行うと、汚染物質が排除されているので、Si 膜に対する F⁻、F⁻、Cl⁻、Cl⁻などによる汚染の影響はなく、高純度のアモルファス Si 膜を円滑に製造できる。

＜実施例＞

半導体製造工場などにおける実際の汚染除去操作では、例えばアモルファス Si の薄膜形成で使用される CVD 炉或いは PVD 炉などの内部において、

(1)アモルファス Si の薄膜形成

(2)ClF₃ガスによるクリーニング

(3)H₂ガスによる汚染物質の除去

の各工程が順番に行われるが、当該汚染除去実験においては、便宜上、ClF₃クリーニング装置を利用して実験することにした。

図面は上記 ClF₃クリーニング装置であって、当該クリーニング装置は反応室 1 とガス供給ライ

上記汚染物質を除去する水素は、全体が分子状態にある H₂であって、プラズマ化されてプロトン H⁺や水素原子 H に励起された水素は含まないものであって、実際に処理操作系に流す場合には不活性な N₂ガスや Ar、Heなどの希ガスで希釈して行うことが好ましい。

従って、操作系内に残留する上記汚染物質は、あくまで水素のプラズマレス処理によって除去されるのである。

＜作用＞

CVD 炉によりソーダガラス基板の上にアモルファス Si の薄膜を形成する操作系を例にとると、フッ化塩素によってクリーニングされた薄膜形成操作系内には、F⁻、F⁻、Cl⁻、Cl⁻などの汚染物質が残留しているが、この操作系内に分子状態にある水素、即ち、プラズマ化されることなく水素ボンベから直接供給された水素を導入すると、水素が当該汚染物質に作用して、操作系内の内壁表面やアモルファス Si の表面と汚染物質との間の化学結合を切断し、汚染物質と水素との結合を

シ 2 とガス排出ライン 3 とから構成され、ガス供給ライン 2 の一端は反応室 1 の上方に、また、その他の端は二股に分岐されて各レギュレータ 4、5 を介して ClF₃ポンベ 6 と Ar ポンベ 7 とに夫々接続される。

また、上記ガス排出ライン 3 の一端は反応室 1 の下方に、また、その他の端はブースターポンプ 8、ロータリーポンプ 10 及び ClF₃除去用のアルカリ水溶液充填式除害装置 12 を介して大気に夫々接続される。

＜実験例＞

ソーダガラス表面にアモルファス Si を薄膜形成して、当該部材を 30L の反応室 1 内で取り出した後、当該反応室 1 の内壁に付着したアモルファス Si 膜を、Ar ガスで 1 v/o 1% に希釈した ClF₃ガスを内圧 600 Torr、流量 200 /min、流通時間 3 分の条件下で流通させてクリーニングを行い、このクリーニング後の反応室 1 で再びアモルファス Si の薄膜を形成して、当該 Si 膜のフッ素汚染濃度を SIMS 分析で測定

したところ、5200 ppmであった。

そこで、今度は、

(1)アモルファスSi膜を形成し、

(2)ClF₃で反応室1をクリーニングした後に、クリーニング装置のClF₃ポンベ6をH₂ポンベに切り換えて、Arガスで希釈したH₂ガスをそのままで(即ち、プラズマ化しないで分子状態のままで)反応室1に室温、内圧600 Torr、流量2l/minの条件下で10分間流して、しかるのちに、再び反応室1でアモルファスSi膜を形成して、当該Si膜のフッ素汚染濃度をSIMS分析で測定して、下記の実験結果を得た。

但し、上記実験では、H₂ガスの希釈濃度を変化させた場合における、アモルファスSi膜のフッ素濃度の値を各々測定した。

H ₂ ガス希釈濃度	フッ素濃度
1 v o l %	50 ppm
10 v o l %	30 ppm
100 v o l %	20 ppm

上記結果によれば、アモルファスSi膜のフッ

素汚染濃度は、当初5200 ppmであったが、1 v o l %のH₂ガスを10分間流すだけで50 ppmに大幅に低減し、10 v o l %では30 ppmに減少したことが判る。

そして、希釈しない純粋のH₂だけを10分間流した場合には、フッ素汚染濃度は20 ppmであって、1 v o l %の希釈濃度の場合と同様の数値を示す。

従って、実際のH₂のプラズマレス処理にあっては、高純度のH₂ガスを流す必要はなく、1~10 v o l %前後の希釈H₂ガスを流すだけでも有効な汚染除去率を達成できる。

<発明の効果>

(1)前述の公知技術では、NF₃、CF₄ガスなどでクリーニングしたのちプラズマ処理をする必要があったが、本発明では、分子状態にある水素をそのままクリーニング後の操作系内に流通させるだけで、汚染物質を迅速に排除できるので、水素をプラズマ化するための高周波装置の稼動を要さず、ランニングコストを下げて、安価に実施できる。

きる。

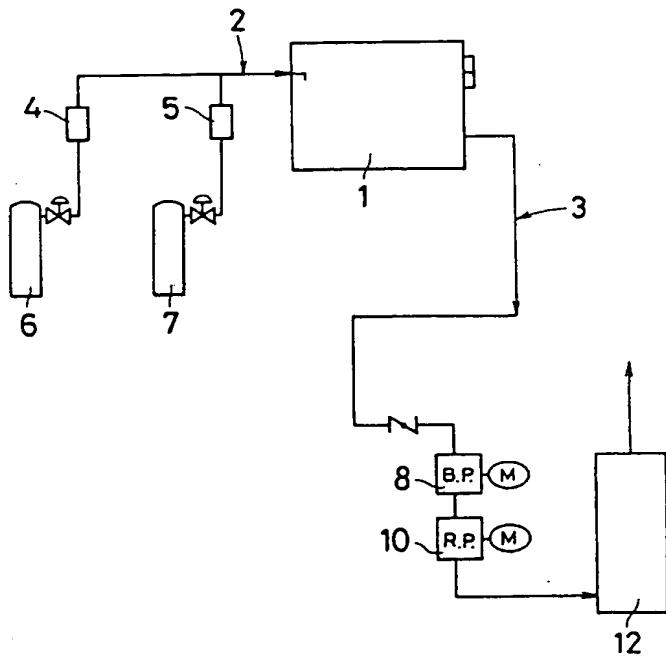
(2)上記実験結果から明らかなように、1 v o l %に希釈したH₂ガスでも一段で汚染物質を大幅に低減できるので、前記公知技術に比べて、汚染物質の排除を迅速且つ強力にできる。

(3)実際的な汚染除去操作では、フッ化塩素のクリーニング装置におけるフッ化塩素供給源を水素供給源に切り換えるだけで良いので、操作が簡便になるとともに、既存の装置を有効に利用できる。

4. 図面の簡単な説明

図面は、ClF₃クリーニング装置の概略系統図である。

1…反応室、2…ガス供給ライン、3…ガス排出ライン、6…ClF₃ポンベ、7…Arポンベ。



特許出願人

岩谷産業株式会社

代理人

北谷好



手 続 補 正 書 (自 発)

平成
昭和元年1月8日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第 312509号

2. 免明の名称

膜形成操作系におけるフッ化塩素クリーニング後の
汚染除去方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名 岩谷産業株式会社

4. 代理人

住所 大阪市東区本町3丁目24番地 小原ビル
氏名 (6889) 井理士 北谷寿
TEL (06) 245-3406

5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 発送

6. 補正の対象 免明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙の通り

明細書第12頁第12行の次に下記の文章を加
入します。

記

尚、フッ化塩素に代えてフッ化臭素をクリーニングガスとして使用した場合にも反応室はフッ素汚染されるが、上記実施例と同様にしてH₂のプラズマレス処理を行うと、やはりフッ素汚染はスムーズに除去できる。

